

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/090055 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09D 5/44, 171/02, C08G 65/333, 65/335
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004500
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 30 日 (30.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-106047 2003 年 4 月 10 日 (10.04.2003) JP
特願2003-349810 2003 年 10 月 8 日 (08.10.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関西ペイント株式会社 (KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒661-8555 兵庫県 尼崎市 神崎町 3 3 番 1 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 飯島 英基 (IJIMA, Hideki) [JP/JP]; 〒220-0103 神奈川県 津久井郡 城山町原宿南 2-3 3-1 Kanagawa (JP). 神門 孝司 (KAMIKADO, Koji) [JP/JP]; 〒247-0007 神奈川県 横浜市 栄区小菅ヶ谷 1-1 2-5 Kanagawa (JP). 脊戸 土井 成貴 (SETODOI, Shigetaka) [JP/JP]; 〒470-0206 愛知県 西加茂郡 三好町筋生原 2 5-1 4 3 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 小田島 平吉, 外 (ODAJIMA, Heikichi et al.); 〒107-0052 東京都 港区 赤坂 1 丁目 9 番 1 5 号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYADDITION PRODUCT AND CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING COMPRISING SAID POLYADDITION PRODUCT

(54) 発明の名称: 重付加体及び該重付加体を含有するカチオン電着塗料

(57) Abstract: A polyaddition product having a weight average molecular weight in the range of 250 to 10,000 from an amine compound having a polyoxyalkylene chain and a monoepoxysilane. The polyaddition product can be used as an additive for use in a cationic electroposition coating, which can provide a coating film being excellent in the workability in application, such as finishing characteristics, the resistance to cissing and water resistance, the adhesion to a sealer, corrosion resistance, and the like.

(57) 要約: 本発明は、カチオン電着塗料に用いた場合に、仕上がり性、耐油ハジキ性、耐水跡性などの塗装作業性やシーラー付着性、防食性などに優れた塗膜を与える塗料安定性が良好な添加剤として、ポリオキシアルキレン鎖を有するアミン化合物とモノエポキシシランとの、重量平均分子量が250~10,000の範囲内にある重付加体を提供するものである。

WO 2004/090055 A1

明細書

重付加体及び該重付加体を含有するカチオン電着塗料

技術分野

- 5 本発明は、ポリオキシアルキレン鎖を有する新規な重付加体、及び仕上り性、耐油ハジキ性、耐水跡性などの塗装作業性や上塗り塗膜との付着性などに優れた塗膜を形成する該重付加体を含有するカチオン電着塗料に関する。

背景技術

- 10 カチオン電着塗料は、主に、自動車ボディや自動車部品を始めとする幅広い用途に使用されており、従来から種々の特性を有するものが開発されている。

- カチオン電着塗料に要求される性能として、仕上り性、耐油ハジキ性、耐水跡性、耐コンタミ性などの塗装作業性や、上塗り塗膜との付着性などが挙げられ、特に、複雑形状の自動車ボディをライン塗装する際には、これらの性能は重要項目である。
- 15

上記の性能を向上させるために、従来、カチオン電着塗料に表面調整剤などを添加する方法が提案されており、例えば、以下に記載する方法（１）、（２）などが採用されている。

- 方法（１）：表面調整剤を塗料に練り込んでエマルションとする方法。例えば、
20 表面調整剤をアミン付加エポキシ樹脂などの基体樹脂、ブロックポリイソシアネート化合物などの硬化剤、その他の添加剤とともに水性媒体中に分散させ、エマルションを作製した後、そのエマルション及び顔料分散ペーストを用いてカチオン電着塗料を作製する方法。

- 方法（２）：エマルション及び顔料分散ペーストを用いて予めカチオン電着塗料の浴を作製し、その浴に表面調整剤を添加する方法。
- 25

上記の方法（１）は、表面調整剤を基体樹脂や硬化剤とともにエマルション化するため、エマルションの分散性が低下し、エマルション粒径が増大することから、塗料安定性を損なったり、仕上り性や防食性の低下を招くおそれがある。

他方、上記の方法（２）では、表面調整剤が、カチオン電着塗料の浴や形成される塗膜に馴染まず、フィルター濾過機やUF濾過機の閉塞などの設備不具合、シーラーの脱落、中・上塗り塗膜の剥がれやハジキなどが生ずる心配がある。

これらの問題を改善する手段として、例えば、特公平６－７６５６８号公報には、加水分解性アルコキシシラン基を含有するエポキシ樹脂アミン付加物を水分散化することにより得られるカチオン電着性のゲル化微粒子をカチオン電着塗料に配合し、その表面調整効果により形成塗膜にハジキ防止効果を付与することが提案されている。しかしながら、このカチオン電着性のゲル化微粒子は、カチオン電着塗料に後添加した場合にはハジキ防止効果があるものの（前記の方法

（２）に適用できる）、カチオン電着塗料を長期間にわたってポンプで循環又は攪拌して機械的なシェアを与え続けると、塗面の仕上り性の低下や塗料安定性を損なうなどの問題が生ずる。

また、特開２００１－３００５号公報には、ポリメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどのアルキレン系ポリエーテルポリオールや、ビスフェノール単独もしくはビスフェノールとグリコールとを反応させてなる芳香環含有ポリエーテルポリオールなどのポリエーテルポリオールを表面調整剤として含有する、仕上り性や防食性を低下することがないカチオン電着塗料が記載されている。しかし、上記特開２００１－３００５号公報に記載の表面調整剤は水分散性がなく、カチオン電着塗料の浴に後添加することができず、そのため、塗膜のハジキ防止効果を改善するための微調整ができないなどの問題がある。また、多量に添加すると、形成される電着塗膜とシーラーとの間の付着性が低下したり、中・上塗り塗膜との付着性が低下することがある。

他方、特開２００１－２８８４０７号公報には、カチオン電着塗料中に、疎水性のアクリル樹脂と特定の分子量分布およびHLBを有する高級アルコールのエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイド付加物を添加することにより、塗膜の油ハジキ、乾きムラおよび水跡の発生を防止することが提案されている。しかし、上記特開２００１－２８８４０７号公報に記載の方法では、エマルションの成分として疎水性のアクリル樹脂又は特定の分子量分布およびHLB

を有する高級アルコールのエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイド付加物の２種類を加えなければならず、しかも２種類の配合比率によっては油ハジキ、乾きムラなどが生じ塗装作業性が低下することがある。

さらに、特開２００２－２９４１６５号公報には、ジエポキシ化合物とアミノ
5 ポリエーテルとを反応させて得られる数平均分子量が２０，０００～１００，０
００のポリエーテル鎖を有するアミノエーテル変性エポキシ樹脂を表面調整剤と
して電着塗料に含有させることが提案されている。この表面調整剤は、前記の方
法（２）に示されるような電着塗料への後添加が可能であるものの、マイルドな
塗料攪拌（例えば、ラボの缶や小スケールのタンク）では安定性が良好であるが、
10 塗装ラインにおいてフィルター濾過機やＵＦ濾過機などのシェアを長期にわたっ
て受けたときには、表面調整剤の一部が凝集してフィルター濾過機やＵＦ濾過機
の閉塞、塗面にブツが付着するなどの不具合を生じることがある。

そのため、前記の方法（１）及び（２）のいずれの添加方式にも適用可能であ
り、かつ仕上がり性、耐油ハジキ性、耐水跡性、耐コンタミ性などの塗装作業性、
15 上塗り塗膜との付着性、塗装ラインでの塗料安定性、硬化性、防食性などをバラ
ンスよく保持したカチオン電着塗料用の表面調整剤の開発が求められている。

発明の開示

本発明者らは、上記要望に応えるべく鋭意研究を重ねた結果、今回、ポリエー
20 テルポリアミンとモノエポキシシランを反応させることにより得られる重量平均
分子量が２５０～１０，０００の範囲内にある重付加体が、表面調整剤を予め塗
料に練り込んでエマルジョン化する方法、カチオン電着塗料の浴を作製し、その
後に表面調整剤を添加する方法のいずれの添加方法にも利用可能であり、しかも、
該重付加体を含むカチオン電着塗料は、仕上がり性、耐油ハジキ性、耐水跡性、
25 耐コンタミ性などの塗装作業性、上塗り塗料との付着性、塗装ラインでの塗料安
定性、硬化性、防食性などに優れた塗膜を形成することを見出し、本発明を完成
するに至った。

かくして、本発明は、ポリオキシアルキレン鎖を有するアミン化合物 (a_1) とモノエポキシシラン (a_2) との、重量平均分子量が250～10,000の範囲内にある重付加体 (A) を提供するものである

5 本発明は、また、基体樹脂としてエポキシ樹脂にアミノ基含有化合物を付加反応させて得られるアミン付加エポキシ樹脂及び硬化剤としてブロック化ポリイソシアネート化合物を含有するカチオン電着塗料に、上記重付加体 (A) を、基体樹脂と硬化剤の合計固形分100重量部あたり0.1～20重量部の範囲内で配合又は添加してなるカチオン電着塗料を提供するものである。

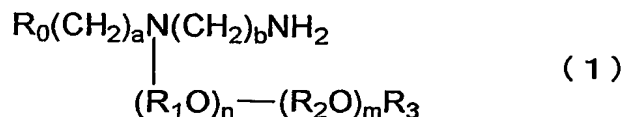
以下、本発明の重付加体及びカチオン電着塗料についてさらに詳細に説明する。

10

重付加体 (A) :

本発明の重付加体 (A) は、ポリオキシアルキレン鎖を有するアミン化合物 (a_1) とモノエポキシシラン (a_2) を反応させることにより得られるものであり、250～10,000の範囲内の重量平均分子量を有する。

15 ポリオキシアルキレン鎖を有するアミン化合物 (a_1) には、1分子中にポリオキシアルキレン鎖 (このポリオキシアルキレン鎖は1種のおキシアルキレン単位からなるものであってもよく、或いは2種もしくはそれ以上のオキシアルキレン単位からなるものであってもよい) と、少なくとも1個、好ましくは1～3個のアミノ基とを有する化合物が包含され、具体的には、例えば、下記式 (1)、
20 (2)、(3) 及び (4) で示される化合物を挙げることができる。



(式中、 R_0 は NH_2 又は OH を表し、 R_1 及び R_2 はそれぞれ C_2H_4 又は C_3H_6 を表し、 R_3 は H 、 C_2H_5 又は C_3H_7 を表し、 a 、 b 及び n はそれぞれ1以上の整数であり、 m は0以上の整数である)

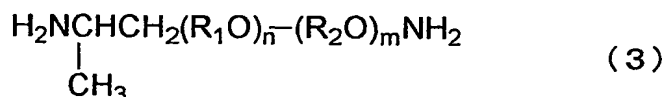
上記式 (1) で示される化合物の具体例としては、サンアミールTAP-10 (重量平均分子量 約600)、サンアミールTAP-40 (重量平均分子量 約2,300) (以上いずれも、三洋化成社製、商品名) などが挙げられる。



(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ C_2H_4 又は C_3H_6 を表し、 R_3 は H 、 C_2H_5

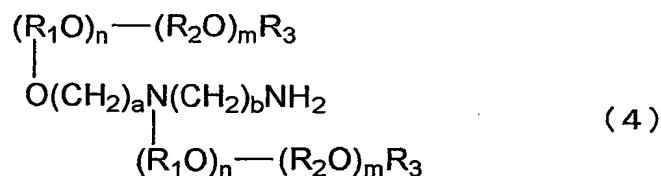
又は C_3H_7 を表し、 a 及び n はそれぞれ1以上の整数であり、 m は0以上の整数である)

上記式(2)で示される化合物の具体例としては、サンアミールMAP-10 (重量平均分子量 約600)、サンアミールMAP-20 (重量平均分子量 約13,000) (三洋化成社製、商品名)などが挙げられる。



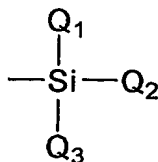
(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ C_2H_4 又は C_3H_6 を表し、 n は1以上の整数であり、 m は0以上の整数である)

上記の式(3)で示される化合物の具体例としては、ジェファーミンD400 (重量平均分子量 約400)、ジェファーミンD2000 (重量平均分子量 約2,000) (以上いずれも、ハンツマン社製、商品名)などが挙げられる。



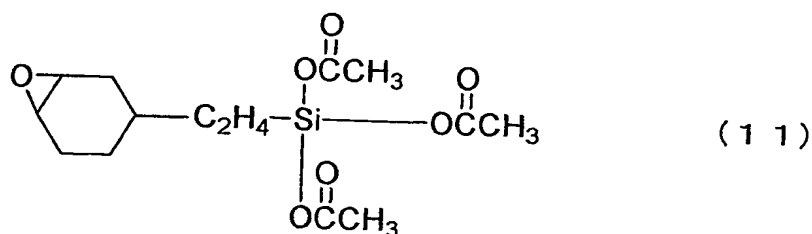
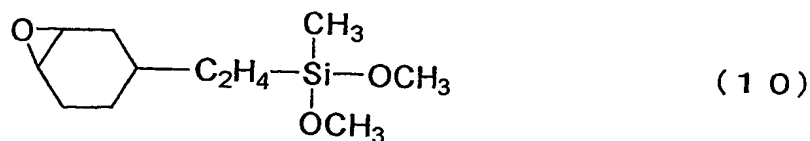
(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ C_2H_4 又は C_3H_6 を表し、 R_3 は H 、 C_2H_5 又は C_3H_7 を表し、 a 、 b 及び n はそれぞれ1以上の整数であり、 m は0以上の整数である)

モノエポキシシラン (a_2) には、1分子中に1個のエポキシ基と、1個の式



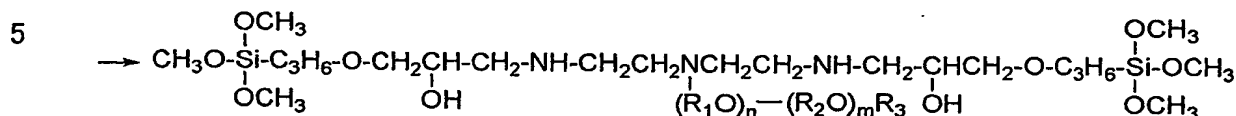
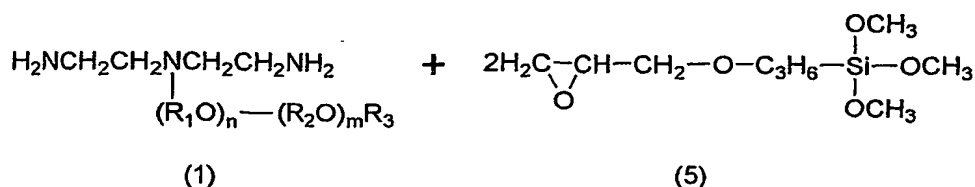
の基とを有する化合物が包含され、具体的には、例えば、下記式（５）～（１

$$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-\underset{\text{OCH}_3}{\overset{\text{OCH}_3}{\text{Si}}}-\text{OCH}_3 \quad (5)$$
$$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-\underset{\text{OCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{OCH}_3 \quad (6)$$
$$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{OC}_2\text{H}_5 \quad (7)$$
$$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3 \quad (8)$$
$$\text{O} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{C}_2\text{H}_4 - \text{Si} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array} \quad (9)$$



本発明の重付加体 (A) は、以上に述べたポリオキシアルキレン鎖を有するア
 ミン化合物 (a₁) のアミノ基とモノエポキシシラン (a₂) のエポキシ基との
 間の開環付加反応により製造することができる。この開環付加反応は、通常、適
 当な不活性溶媒中にて、約 50～約 130℃、好ましくは約 70～約 110℃の
 範囲内の温度で、30分間～6時間程度、好ましくは1～3時間程度攪拌するこ
 とにより実施することができる。アミン化合物 (a₁) に対するモノエポキシシ
 ラン (a₂) の使用割合は、厳密に制限されるものではないが、一般には、アミ
 ン化合物 (a₁) のアミノ基 1 モルあたり、モノエポキシシラン (a₂) を 0.
 5～2 モル、特に 0.5～1.5 モルの範囲内で使用することが好ましい。また、
 使用しうる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-
 ヘキサンなどの炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエス
 テル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミ
 ルケトンなどのケトン系；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのア
 ミド系；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*so-プロパノールな
 どのアルコール系；あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

上記のアミン化合物 (a₁) とモノエポキシシラン (a₂) との反応を、出発
 原料として、上記式 (1) の化合物と上記式 (5) の化合物を用いた場合を例に
 として反応式で示せば以下のとおりである。



これにより、重量平均分子量が250～10,000、好ましくは500～6,000、さらに好ましくは1,000～3,000の範囲内にある重付加体

- 10 (A)を製造することができる。得られる重付加体(A)の重量平均分子量が10,000を越えると、塗装ラインにおいて該重付加体に長期にわたってシェアがかかった時の安定性が低下し、逆に、重量平均分子量が250未満であると、塗面の表面調整効果が不足して塗面にハジキが発生し易くなる。他方、重付加体
- 15 (A)の重量平均分子量が上記の範囲内にあると、塗装ラインにおいて該重付加体にフィルター濾過機やUF濾過機などのシェアが長期にわたってかかったときでも重付加体(A)が安定しており、フィルターやUF膜の閉塞や塗面にブツが付着するなどの不具合が生ずることがない。

カチオン電着塗料：

- 20 本発明の重付加体(A)は、以下に述べる如き基体樹脂及び硬化剤、その他の塗料用添加剤とともに分散してエマルジョンとした後、カチオン電着塗料とすることができる。

- 25 また、重付加体(A)を有機酸、例えば、酢酸、ギ酸又はこれらの混合物で中和し、さらに水を加えて分散することによって水分散体(A₁)とすることができる。この水分散体(A₁)は、予め調製されたカチオン電着塗料の浴に後添加することができ、例えば、塗装ラインの休憩時間、休日などに添加することが可能である。上記の有機酸は、重付加体(A)の樹脂固形分1gあたりのmg KOH換算で、10～100、好ましくは20～70、さらに好ましくは30～50の範囲内で使用することができる。有機酸の使用量が樹脂固形分1gあたりのm

- g KOH換算で、10mg KOH/g未満では、重付加体（A）を水分散体とすることが困難であり、反対に100を越えると、添加したカチオン電着塗料の酸濃度（MEQ）が上昇するためクーロン効率が低下し、通電しても造膜しないなどの不具合や、GA材（合金化溶融亜鉛メッキ鋼板）塗装においてピンホールが
- 5 発生したりするなどの問題が生じやすくなる。

本発明に従い重付加体（A）を配合し又は添加することができるカチオン電着塗料は、好ましくは、基体樹脂として用いられるカチオン性樹脂と硬化剤としてのブロック化ポリイソシアネート化合物を基本成分として含有するものである。

- 基体樹脂として使用されるカチオン性樹脂は、分子中にアミノ基、アンモニウム塩基、スルホニウム塩基、ホスホニウム塩基などのカチオン化可能な基を有する樹脂であり、樹脂種としては、電着塗料の基体樹脂として通常使用されているもの、例えば、エポキシ系、アクリル系、ポリブタジエン系、アルキド系、ポリエステル系などのいずれのタイプの樹脂であってもよい。特に、ポリエポキシド化合物にアミノ基含有化合物を付加反応させて得られるアミン付加エポキシ樹脂
- 10 が好適である。

上記のアミン付加エポキシ樹脂としては、例えば、（1）ポリエポキシド化合物と第1級モノー及びポリアミン、第2級モノー及びポリアミン又は第1、2級混合ポリアミンとの付加物（例えば、米国特許第3,984,299号明細書参照）；

- （2）ポリエポキシド化合物とケチミン化された第1級アミノ基を有する第2級モノー及びポリアミンとの付加物（例えば、米国特許第4,017,438号明細書参照）；（3）ポリエポキシド化合物とケチミン化された第1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物とのエーテル化により得られる反応物（例えば、特開昭59-43013号公報参照）等を挙げることができる。
- 20

- 上記のアミン付加エポキシ樹脂の製造に使用されるポリエポキシド化合物は、
- 25 1分子中にエポキシ基を1個以上、好ましくは2個以上有する化合物であり、一般に、少なくとも200、好ましくは400～4000、さらに好ましくは800～2500の範囲内の数平均分子量及び少なくとも160、好ましくは180～2500、さらに好ましくは400～1500の範囲内のエポキシ当量を有す

るものが適しており、特に、ポリフェノール化合物とエピクロルヒドリンとの反応によって得られるものが好ましい。

該ポリエポキシド化合物の形成のために用い得るポリフェノール化合物としては、例えば、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２，２－プロパン、４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，１－エタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，１－イソブタン、ビス（４－ヒドロキシ－２もしくは３－tert－ブチル－フェニル）－２，２－プロパン、ビス（２－ヒドロキシナフチル）メタン、テトラ（４－ヒドロキシフェニル）－１，１，２，２－エタン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等を挙げることができる。

該ポリエポキシド化合物は、ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミドアミン、ポリカルボン酸、ポリイソシアネート化合物などと一部反応させたものであってもよく、更にまた、ε－カプロラクトンなどのカプロラクトン、アクリルモノマーなどをグラフト重合させたものであってもよい。

上記（１）のアミン付加エポキシ樹脂の製造に使用される第１級モノー及びポリアミン、第２級モノー及びポリアミン又は第１，２級混合ポリアミンとしては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミンなどのモノーもしくはジアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノ（２－ヒドロキシプロピル）アミン、モノメチルアミノエタノールなどのアルカノールアミン；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどのアルキレンポリアミンなどを挙げることができる。

上記（２）のアミン付加エポキシ樹脂の製造に使用されるケチミン化された第１級アミノ基を有する第２級モノー及びポリアミンとしては、例えば、上記（１）のアミン付加エポキシ樹脂の製造に使用される第１級モノー及びポリアミン、第２級モノー及びポリアミン又は第１，２級混合ポリアミンのうち、第１級アミノ基を有する化合物（例えば、モノメチルアミン、モノエタノールアミン、

エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなど)にケトン化合物を反応させてなるケチミン化物を挙げることができる。

上記(3)のアミン付加エポキシ樹脂の製造に使用されるケチミン化された第1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物としては、例えば、上記(1)のアミン付加エポキシ樹脂の製造に使用される第1級モノー及びポリアミン、第2級モノー及びポリアミン又は第1、2級混合ポリアミンのうち、第1級アミノ基とヒドロキシ基を有する化合物(例えば、モノエタノールアミン、モノ(2-ヒドロキシプロピル)アミンなど)にケトン化合物を反応させてなるヒドロキシ基含有ケチミン化物を挙げることができる。

前記アミン付加エポキシ樹脂には、前記ポリエポキシド化合物、1分子中に2個以上の活性水素含有基を有する化合物にカプロラク톤を付加して得られるポリオール化合物、及びアミノ基含有化合物を反応させてなるポリオール変性アミン付加エポキシ樹脂も包含され、好適に使用することができる。

上記1分子中に2個以上の活性水素含有基を有する化合物は、一般には、62～5,000、特に62～1500の範囲内の数平均分子量を有し、1分子当たり2～30個、特に2～10個の活性水素含有基を含有するものであることが好ましく、この活性水素含有基としては、例えば、水酸基、第1級アミノ基、第2級アミノ基などを挙げることができる。

上記1分子中に2個以上の活性水素含有基を有する化合物の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの低分子量ポリオール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAポリエチレングリコールエーテルなどの線状又は分岐状ポリエーテルポリオール；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、シクロヘキサジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの有機ジカルボン酸又はその無水物と、上記低分子量ポリオールなどの有機ジオールとを有機ジオール過剰の条件下で重縮合反応させてなるポリエステルポリオール；ブ

チレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノ（２－ヒドロキシプロピル）アミン、ジ（２－ヒドロキシプロピル）アミン、１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサノン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン、メタキシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどのアミン化合物；ピペラジンやこれらのアミン化合物から誘導されるポリアミド、ポリアミドアミン、エポキシ化合物とのアミンアダクト、ケチミン、アルジミンなどを挙げることができる。

- 10 上記１分子中に２個以上の活性水素含有基を有する化合物に付加反応せしめられるカプロラクトンとしては、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトンなどが挙げられ、特に ϵ -カプロラクトンが好適である。

- 15 上記１分子中に２個以上の活性水素含有基を有する化合物とカプロラクトンとの付加反応は、それ自体既知の方法で行うことができ、この付加反応によってポリオール化合物が得られる。

上記ポリオール変性アミン付加エポキシ樹脂の製造に用いられるアミノ基含有化合物は、樹脂中にアミノ基を導入して、該樹脂をカチオン性化するためのカチオン性付与成分であり、例えば、エポキシ基と反応する活性水素を少なくとも１個有するものを使用することができる。その具体例としては、例えば、前記

- 20 （１）のアミン付加エポキシ樹脂の製造に使用される第１級モノー及びポリアミン、第２級モノー及びポリアミン又は第１、２級混合ポリアミン；前記（２）のアミン付加エポキシ樹脂の製造に使用されるケチミン化された第１級アミノ基を有する第２級モノー及びポリアミン；前記（３）のアミン付加エポキシ樹脂の製造に使用されるケチミン化された第１級アミノ基を有するヒドロキシ化合物として使用可能なものを挙げることができる。

25 カチオン性樹脂は、一般に、数平均分子量が７００～６０００、特に８５０～５０００、さらに特に１０００～４０００の範囲内にあり、カチオン性基を樹脂１ｋｇあたり０．５～３当量、特に０．６～２．５当量、さらに特に０．７～２当量の範囲内の量で有することが好ましい。

また、カチオン性樹脂は、カチオン化可能な基としてアミノ基を有する場合には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸などの有機カルボン酸；塩酸、硫酸などの無機酸などの酸によって中和することにより水溶化ないしは水分散化することができ、他方、カチオン化可能な基としてアンモニウム塩基、スルホニウム塩基又はホスホニウム塩基などのオニウム塩基を有する場合には、中和することなく、そのまま水溶化ないしは水分散化することができる。

カチオン性樹脂は、水溶化ないしは水分散化して使用してもよいし、有機溶剤溶液として使用してもよい。カチオン性樹脂は、酸によって中和し、水性媒体中に溶解ないしは分散することによって、カチオン電着塗装可能にすることができる。

さらに、基体樹脂として、キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂を用いることもできる。キシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂には、エポキシ当量が180～3000のエポキシ樹脂にキシレンホルムアルデヒド樹脂及びアミノ基含有化合物を反応させて得られるアミノ基含有エポキシ樹脂が包含される。

上記アミノ基含有エポキシ樹脂の製造のための出発材料として用いられるエポキシ樹脂としては、前記のカチオン性樹脂について述べたものと同様のエポキシ樹脂が好適である。

キシレンホルムアルデヒド樹脂は、エポキシ樹脂の内部可塑化（変性）に役立つものであり、例えば、キシレン及びホルムアルデヒドならびにさらに場合によりフェノール類を酸性触媒の存在下に縮合反応させることにより製造することができる。

上記のホルムアルデヒドとしては、工業的に入手容易なホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等のホルムアルデヒドを発生する化合物などを例示することができる。

さらに、上記のフェノール類には2個又は3個の反応サイトを持つ1価もしくは2価のフェノール性化合物が包含され、具体的には、例えば、フェノール、クレゾール、パラ-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノールプロパン、ビスフェノールメタン、レゾルシン、ピロカテコール、ハイドロキノ、

パラ-tert-ブチルフェノール、ビスフェノールスルホン、ビスフェノールエーテル、パラフェニルフェノール等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組合わせて用いることができる。この中で特に、フェノール、クレゾールが好適である。

- 5 以上に述べたキシレン及びホルムアルデヒドならびにさらに場合によりフェノール類の縮合反応に使用される酸性触媒としては、例えば、硫酸、塩酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸等が挙げられるが、一般的には、特に硫酸が好適である。

- 10 縮合反応は、例えば、反応系に存在するキシレン、フェノール類、水、ホルマリン等が還流する温度、通常、約80～約100℃の温度に加熱することにより行うことができ、通常、2～6時間程度で終了させることができる。

上記の条件下に、キシレンとホルムアルデヒド及びさらに場合によりフェノール類を酸性触媒の存在下で加熱反応させることによって、キシレンホルムアルデヒド樹脂を得ることができる。

- 15 かくして得られるキシレンホルムアルデヒド樹脂は、一般に、20～50,000センチポイズ(25℃)、好ましくは25～35,000センチポイズ(25℃)、さらに好ましくは30～15,000センチポイズ(25℃)の範囲内の粘度を有することができ、そして一般に100～50,000、特に150～30,000、さらに特に200～10,000の範囲内の水酸基当量を有して
20 いることが好ましい。

アミノ基含有化合物はエポキシ樹脂にアミノ基を導入して、該エポキシ樹脂をカチオン性化するためのカチオン性付与成分であり、前記カチオン性樹脂の製造の際に用いたものと同様のものを用いることができる。

- 25 前記エポキシ樹脂に対する上記のキシレンホルムアルデヒド樹脂及びアミノ基含有化合物の反応は任意の順序で行うことができるが、一般には、エポキシ樹脂に対して、キシレンホルムアルデヒド樹脂及びアミノ基含有化合物を同時に反応させるのが好適である。

上記の付加反応は、通常、適当な溶媒中で、約80～約170℃、好ましくは約90～約150℃の温度で1～6時間程度、好ましくは1～5時間程度行うこ

とができる。上記の溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサンなどの炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系；アセトン、メチルエルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンなどのケトン系；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*so-プロパノールなどのアルコール系；あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

上記の付加反応における各反応成分の使用割合は、厳密に制限されるものではなく、適宜変えることができるが、エポキシ樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂及びアミノ基含有化合物の3成分の合計固形分重量を基準にして以下の範囲内が適当である。すなわち、エポキシ樹脂は、一般に50～90重量%、好ましくは50～85重量%；キシレンホルムアルデヒド樹脂は、一般に5～45重量%、好ましくは6～43重量%；アミノ基含有化合物は、一般に5～25重量%、好ましくは6～20重量%の範囲内で用いることが好ましい。

以上に述べた基体樹脂と併用される硬化剤としては、ポリイソシアネート化合物とブロック剤とのほぼ化学理論量での付加反応生成物であるブロック化ポリイソシアネート化合物が硬化性、防食性などの面から好ましい。

ここで使用されるポリイソシアネート化合物としては、従来から知られているものを使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート（通常「MDI」と呼ばれる）、クルードMDI、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂肪族又は脂環族ポリイソシアネート化合物；これらのポリイソシアネート化合物の環化重合体、イソシアネートビュレット体；これらのポリイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ヒマシ油などの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物などを挙げることができる。これらはそれぞれ単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。

一方、ブロック剤は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基に付加してブロックするものであり、そして付加によって生成するブロックポリイソシアネート化合物は常温においては安定であるが、塗膜の焼付け温度（通常約100～約200℃）に加熱した際、ブロック剤が解離して遊離のイソシアネート基を

5 再生しうるものであることが望ましい。

このような要件を満たすブロック剤としては、例えば、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタムなどのラクタム系化合物；メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム系化合物；フェノール、パラ-*t*-ブチルフェノール、クレゾールなどのフェノール系化合物；*n*-ブタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコール類；フェニルカルビノール、メチルフェニルカルビノールなどの芳香族アルキルアルコール類；エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテルアルコール系化合物等を挙げることができる。

これらのブロック剤の他に、互いに反応性の異なる2個の水酸基を有する分子量76～150のジオール又は分子量106～500のカルボキシル基含有ジオールをブロック剤として用いたブロック化ポリイソシアネートも硬化剤として用

15 いることができる。

上記ジオールは、反応性の異なる2個の水酸基、例えば、第1級水酸基と第2級水酸基、第1級水酸基と第3級水酸基、第2級水酸基と第3級水酸基との組み合わせの2個の水酸基を有し且つ76～150の分子量を有するものであること

20 ことができ、例えば、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、3-メチル-1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、3-メチル-4, 3-ペンタンジオール、3-メチル-4, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリ

25 メチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオールなどの反応性の異なる2個の水酸基を有するジオール類を挙げることができる。

なかでもプロピレングリコールがブロック化ポリイソシアネートの反応性、加熱減量の低減、塗料の貯蔵安定性などの観点から好適である。これらのジオールは、

通常、反応性の高いほうの水酸基からイソシアネート基と反応しイソシアネート基をブロックする。

上記のカルボキシル基含有ジオールには、分子量106～500のカルボキシル基含有ジオールが包含され、分子中にカルボキシル基を有することによって、
5 低温解離性が向上し低温での硬化性を向上させることができ、特に、硬化触媒として、有機錫化合物を使用した場合に低温での硬化性を大きく向上させることができる。

カルボキシル基含有ジオールとしては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、ジメチロール吉草酸、グリセリン酸等を挙げる
10 ことができる。

以上に述べた基体樹脂及び硬化剤は、一般に、両者の合計固形分を基準にして、基体樹脂は50～95重量%、特に60～90重量%、さらに特に65～85重量%の範囲内、硬化剤は5～50重量%、特に10～40重量%、さらに特に15～35重量%の範囲内で使用することができる。

15 また、カチオン電着塗料は、基体樹脂及び硬化剤を合計固形分として、10～40重量%、特に10～30重量%、さらに特に15～25重量%の範囲内の濃度で含有することができる。

カチオン電着塗料は、基体樹脂及び硬化剤の基本的な2成分に加えて、必要に応じて、他の塗料用添加剤、例えば、着色顔料、体質顔料、防錆顔料、有機溶剤、
20 顔料分散剤、表面調整剤、界面活性剤、酸、触媒などを、通常使用されている量で含有することができる。

前述した本発明の重付加体(A)は、カチオン電着塗料の調製の任意の段階で、カチオン電着塗料成分に配合することができ(以下、「前添加法」という)、或いは予め調製されたカチオン電着塗料に添加することもできる(以下、「後添加法」という)。
25

前添加法においては、例えば、重付加体(A)を、基体樹脂、硬化剤及び場合によりその他の塗料用添加剤とともに水性媒体中に分散し、エマルションを形成せしめた後、そのエマルションと顔料分散ペーストを用いてカチオン電着塗料を調製することができる。

上記のエマルションを製造する場合、重付加体（Ａ）、基体樹脂、硬化剤及び場合によりその他の塗料用添加剤と一緒にし、十分に混ぜ合わせて溶解ワニスを作製し、それに、水性媒体中で、ギ酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、クエン酸、リンゴ酸、スルファミン酸、それらの２種もしくはそれ以上の混合物などから選
5 ばれる中和剤を添加して水分散化し、カチオン電着塗料用エマルションとすることができる。

重付加体（Ａ）の配合量は、固形分として、基体樹脂と硬化剤の合計固形分１００重量部あたり０．１～２０重量部、特に０．５～１５重量部、さらに特に１～１０重量部の範囲内が塗料安定性などの面から好適である。

10 また、後添加法においては、まず、重付加体（Ａ）に、その固形分１ｇあたりのｍｇＫＯＨ換算で、１０～１００、好ましくは２０～７０、さらに好ましくは３０～５０の範囲内になるようにして、酢酸、ギ酸、乳酸などの有機酸を加えて、重付加体（Ａ）を水分散化することにより、重付加体（Ａ）の水分散体を調製する。

15 他方、通常の方法に従い、前記の基体樹脂、硬化剤及び場合によりその他の塗料用添加剤に中和剤を加えて水分散化することによりエマルションを製造し、それに顔料分散ペーストを加え、必要により水性媒体で希釈してカチオン電着塗料を調製する。

このようにして予め調製されたカチオン電着塗料に上記の重付加体（Ａ）の水分散体を、固形分として、基体樹脂と硬化剤の合計固形分１００重量部あたり０．１～２０重量部、特に０．５～１５重量部、さらに特に１～１０重量部の範囲内
20 で添加することにより、本発明に従うカチオン電着塗料を得ることができる。重付加体（Ａ）の添加は、カチオン電着塗装の段階で行なうことができる。

以上の如くして調製される本発明のカチオン電着塗料は、カチオン電着塗装に
25 よって所望の基材表面に塗装することができる。

電着塗装は、一般に、浴固形分濃度が約５～約４０重量％となるように脱イオン水などで希釈し、さらにｐＨが５．５～９．０の範囲内に調整されたカチオン電着塗料浴を用い、通常、浴温１５～３５℃及び負荷電圧１００～４００Ｖの条件下で行うことができる。

本発明のカチオン電着塗料を用いて形成されるカチオン電着塗膜の膜厚は、特に制限されるものではないが、一般的には、硬化塗膜に基づいて10～40 μ m、特に10～25 μ mの範囲内が好ましい。また、塗膜の焼き付け温度は、被塗物表面で一般に約120～約200℃、好ましくは約140～約180℃の範囲内の温度が適しており、焼き付け時間は5～60分、好ましくは10～30分程度が好ましい。

重付加体(A)を含有する本発明のカチオン電着塗料は、塗面の仕上がり性、耐油ハジキ性、耐水跡性、耐コンタミ性などの塗装作業性や上塗り塗料との付着性などに優れており、特に、複雑形状の自動車ボディをライン塗装する場合には、本発明の重付加体(A)は、水分散体として、塗装ラインの稼動停止時(休み時間、勤務交代時の休憩時間、休日など)に、塗料の槽内へ直接添加することができるので、塗装作業性の改良や調整が極めて容易になる。

また、カチオン電着塗料中の顔料分を5重量%～18重量%まで下げた場合には、塗料の沈降性や再分散性は向上するものの一般に塗面がハジキ易くなる傾向がみられるが、重付加体(A)は塗膜の防食性を低下させないので、カチオン電着塗料中に0.1～20重量部の範囲内の幅広い量で添加することが可能となり、塗装作業性が大いに改良される。

実施例

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」である。

重付加体(A)の製造:

製造例1

反応容器に、「サンアミールTAP-40」(商品名、三洋化成社製、ポリエーテルアミン、重量平均分子量 約2300)1150部、「KBM-403」(商品名、信越化学社製、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、分子量 約240)240部及びエチレングリコールモノブチルエーテル345部を

加え、90℃に昇温した。この温度を保ちながら3時間攪拌し、樹脂固形分80%、重量平均分子量2,800、アミン価40mg KOH/gの重付加体No. 1を得た。

製造例2

反応容器に、「ジェファーマミンD-2000」（商品名、ハルツマン社製、ポリエーテルアミン、重量平均分子量 約2,000）1000部、「KBM-403」240部及びエチレングリコールモノブチルエーテル220部を加え、90℃に昇温した。この温度を保ちながら3時間攪拌し、樹脂固形分80%、重量平均分子量2,500、アミン価45mg KOH/gの重付加体No. 2を得た。

水分散体の製造：

製造例3

製造例1で得た重付加体No. 1 1735部に、酢酸45部（樹脂固形分合計1gあたりのmg KOH換算で30に相当）及び水5170部を加えて水分散化し、固形分20%の水分散体No. 1を得た。

製造例4

製造例2で得た重付加体No. 2 1550部に、酢酸40部（樹脂固形分合計1gあたりのmg KOH換算で30に相当）及び水4610部を加えて水分散化し、固形分20%の水分散体No. 2を得た。

製造例5

反応容器に、イソプロピルアルコール320部を入れ、攪拌しながら還流温度（約83℃）まで昇温した。これに下記のモノマー及び重合開始剤：

スチレン 272部、n-ブチルアクリレート 224部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 80部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 144部、KBM-503（信越化学工業製、商品名、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、分子量 約250）80部、アゾビスイソブチロニトリル 24部

の混合物を還流温度下（約 83～87℃）で約 2 時間かけて滴下した。

ついで、さらに 30 分間攪拌した後、アゾビスジメチロバレロニトリル 8 部を
イソプロピルアルコール 120 部に溶解した溶液を約 1 時間かけて滴下し、約 1
時間攪拌後、イソプロピルアルコール 320 部を投入し冷却した。かくして固形
5 分 51%、アミン価 64、水酸基価 48、数平均分子量 約 20,000 のアクリル共
重合体ワニスを得た。

次に、このアクリル共重合体ワニス 780 部に酢酸 6.4 部を加え、約 30℃
で 5 分間攪拌した後、脱イオン水 1156 部を強く攪拌しながら約 30 分間かけ
て滴下した。かくして、固形分 20% の乳白色の水分散体 No. 3 を得た。

10

製造例 6（特開 2002-294165 公報の実施例 1 に従う）

反応容器に、ケミオール EP-400P（三洋化成工業社製のポリプロピレン
グリコールジグリシジルエーテル、エポキシ当量 297）129.7 部、バーサ
ダイム 216（ヘンケル白水社製のダイマー酸、酸価 192）99.6 部及びベ
ンジルジメチルアミン 0.6 部を加え、160℃で酸価が 0.5 以下になるまで
15 反応させ、エポキシ当量 2300 のジエポキシドを得た。

次に、この化合物に、アミン価 255 のアミノポリエーテル（三洋化成社製の
ジエチレントリアミン・プロピレンオキサイド付加物、商品名：AP-10、分
子量 684）41.0 部を添加し 80℃で 4 時間保温し、数平均分子量 27,0
20 00 の化合物を得た。

別の容器で、この化合物 261.1 部を、50%乳酸 12.2 部と脱イオン水
379.1 部の混合液に加えて攪拌し、さらに脱イオン水で調整し、固形分 2
0% の水分散体 No. 4 を得た。

25 製造例 7（基体樹脂 No. 1 の製造）

温度計、還流冷却器及び攪拌機を備えた内容積 2 リットルのセパラブルフラス
コに、50%ホルマリン 240 g、フェノール 55 g、98%工業用硫酸 101
g 及びメタキシレン 212 g を仕込み、84～88℃で 4 時間反応させる。反応
終了後、静置して樹脂相と硫酸水相とを分離し、樹脂相を 3 回水洗し、20～3

0mmHg/120~130℃の条件で20分間未反応メタキシレンをストリッピングして、粘度1050センチポイズ(25℃)のキシレンホルムアルデヒド樹脂1を得た。

- 5 別のフラスコに、エピコート828EL(ジャパンエポキシレジン(株)製、商品名、エポキシ樹脂、エポキシ当量190、分子量350)1000g、ビスフェノールA 400g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130℃でエポキシ当量750になるまで反応させた。

- 10 次に、上記のキシレンホルムアルデヒド樹脂1 300g、ジエタノールアミン140g及びジエチレントリアミンのケチミン化物65gを加え、120℃で4時間反応させた後、ブチルセロソルブ420g加え、アミン価52、樹脂固形分80%のキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂である基体樹脂No. 1を得た。

製造例8(基体樹脂No. 2の製造)

- 15 PP-400(三洋化成社製、商品名、ポリプロピレングリコール、分子量400)400gにε-カプロラクトン300gを加えて、130℃まで昇温した。その後、テトラブトキシチタン0.01gを加え、170℃に昇温した。この温度を保ちながら経時でサンプリングし、赤外吸収スペクトル測定にて未反応のε-カプロラクトン量を追跡し、反応率が98%以上になった時点で冷却し、
20 変性剤1を得た。

別に、エピコート828EL(ジャパンエポキシレジン(株)製、商品名、エポキシ樹脂 エポキシ当量190、分子量350)1000gに、ビスフェノールA 400g及びジメチルベンジルアミン0.2gを加え、130℃でエポキシ当量750になるまで反応させた。

- 25 その中にノニルフェノール120gを加え、130℃でエポキシ当量が1000になるまで反応させた。次いで、変性剤1 200g、ジエタノールアミン95g及びジエチレントリアミンのケチミン化物65g加え、120℃で4時間反応させた後、ブチルセロソルブ414gを加え、アミン価40、樹脂固形分8

0%のノニルフェノールが付加されたポリオール変性アミノ基含有エポキシ樹脂である基体樹脂No. 2を得た。

製造例9（硬化剤の製造）

- 5 コスモネートM-200（三井化学株式会社製、商品名、クルードMDI）270gにメチルイソブチルケトン46gを加え70℃に昇温した。さらにジエチレングリコールモノエチルエーテル281gをゆっくり加えた後、90℃に昇温した。

- 10 この温度を保ちながら、経時でサンプリングし、赤外吸収スペクトル測定にて未反応のイソシアネートの吸収がなくなったことを確認して反応を停止させ、溶剤量を調整し、固形分90%のブロックポリイソシアネート硬化剤を得た。

製造例10（エマルションNo. 1の製造）

- 15 製造例1で得た重付加体No. 1 6. 25部（固形分5部）、製造例7で得た基体樹脂No. 1 87. 5部（固形分70部）、製造例9で得た硬化剤33. 3部（固形分30部）、サンニックスPP-1000 5部（注1）及び10%ギ酸8. 2部を配合して均一に攪拌した後、脱イオン水173. 8部を強く攪拌しながら約15分かけて滴下し、固形分34%のカチオン電着塗料用エマルションNo. 1を得た。

20

製造例11～13（エマルションNo. 2～4の製造）

表1に示す配合にて、製造例10と同様にしてカチオン電着塗料用エマルションNo. 2～4を得た。

表 1 エマルションの配合内容

		製造例 10	製造例 11	製造例 12	製造例 13
エマルション		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
重付加体 (A)	80% 重付加体 No. 1	6.25 (5)			
	80% 重付加体 No. 2		6.25 (5)		
表面調整剤	サンニックス PP-1000 (注 1)				5 (5)
基体樹脂 (B)	80% 基体樹脂 No. 1	87.5 (70)		87.5 (70)	87.5 (70)
	80% 基体樹脂 No. 2		87.5 (70)		
硬化剤 (C)	90% 硬化剤	33.3 (30)	33.3 (30)	33.3 (30)	33.3 (30)
	10% ギ酸	8.2	8.2	8.2	8.2
脱イオン水		173.8	173.8	165	175
34% エマルション		309 (105)	309 (105)	294 (100)	309 (105)

(固形分)

(注 1) サンニックス PP-1000 : 三洋化成社製、商品名、ポリプロピレン

5 グリコール

製造例 14 (顔料分散ペーストの製造)

60%の第4級アンモニウム塩型エポキシ樹脂 5.83部 (固形分 3.5部)、チタン白 14.5部、カーボンブラック 0.3部、体質顔料 7.0部、水酸化ピ
 10 スマス 1.0部、有機錫 1部及び脱イオン水 20部を混合し、固形分 55.0重量%の顔料分散ペーストを得た。

実施例及び比較例

実施例 1 (カチオン電着塗料 No. 1 の製造)

15 カチオン電着塗料用エマルション No. 1 309部 (固形分 105部) に、製造例 14 で得た顔料分散ペースト 49.6部 (固形分 27.3部) 及び脱イオン水 173.8部を加え、固形分 20%のカチオン電着塗料 No. 1 を得た。

実施例 2 ～ 4 及び比較例 1 ～ 4

表 2 に示す配合にて、実施例 1 と同様にしてカチオン電着塗料 No. 2 ～ No. 8 を得た。

5

表 2 カチオン電着塗料の塗料配合

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
	カチオン電着塗料	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
塗料配合	エマルション No. 1 (重付加体 No. 1)	309							
	エマルション No. 2 (重付加体 No. 2)		309						
	エマルション No. 3			294	294	294			
	エマルション No. 4						309		309
	顔料分散ペースト	49.6	49.6	49.6	49.6	49.6	49.6	49.6	
	脱イオン水	302	302	293	293	293	302	302	276
	20% 浴	661	661	637	637	637	661	661	619
水分散体	水分散体 No. 1			25 (5)					
	水分散体 No. 2				25 (5)				
	水分散体 No. 3							25 (5)	
	水分散体 No. 4								25 (5)

試験板の作成

上記実施例及び比較例で得た各カチオン電着塗料を用い、パルボンド # 3020 (日本パーカライジング社製、商品名、リン酸亜鉛処理剤) で化成処理した 150 mm × 70 mm × 0.8 mm の冷延ダル鋼板及び亜鉛メッキ鋼板に電着塗装を施した。塗膜を電気熱風乾燥機中にて 170℃ で 20 分間焼き付け試験板を得た。

得られた試験板を以下の試験条件に従い試験した。その結果を表 3 に示す。

表 3 試験結果

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
カチオン電着塗料	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
試験結果								
仕上がり性(注 6)	○	○	○	○	○	○	△	○
耐油ハジキ性(注 7)	○	○	○	○	△	○	○	○
水跡性(注 8)	○	○	○	○	△	△	○	△
シーラー付着性(注 9)	○	○	○	○	○	×	○	○
防食性(注 10)	○	○	○	○	○	△	△	△
塗料安定性(注 11)	○	○	○	○	○	△	×	△

(注 6) 仕上り性：電着塗膜の外板面の表面粗度を、サーフテスト 301 (MITSUTOYO 社製、商品名、表面粗度計) で R_a 値を測定した。

5 ○は R_a 値が 0.25 μm 未満

△は R_a の値が 0.25 ~ 0.35 μm

×は R_a の値が 0.35 μm を越えることを示す。

(注 7) 耐油ハジキ性：電着塗装後のウェット板上に、王冠に 1 ml の機械油を入れたものを置いた。その後、170℃-20分焼き付け塗面の状態を観察した。

10

○はヘコミ、ハジキがなく良好

△は塗面の一部にヘコミが散見される

×は塗面の全体に素地まで達するハジキがみられることを示す。

(注 8) 水跡性：電着塗装後のウェット板に脱イオン水を 1 ml 滴らし、その後焼き付けた。

15

○は水跡がほとんど見えず、仕上がり問題なし

△は水跡が確認でき、仕上がり性に低下が見られる。

×は水跡がはっきり確認でき、仕上がり性の低下が著しいことを示す。

20 (注 9) シーラー付着性：各試験板の上に、サンスター 1065T (サンスター社製、商品名、シーラー) を 10mm × 6mm × 6mm (縦 × 横 × 厚さ) で塗布し、塗板を垂直に吊るして 12 時間後のシーラーのづれを測定した。

○はずれがなく、問題なし

△はシーラーのずれが5mm以下である

×は塗板からシーラーがずり落ちて落下したことを示す。

5

(注10) 防食性：焼き付け温度170℃－20分間で得られた各電着塗板（化成処理亜鉛メッキ鋼板を使用）の電着塗膜に、素地に達するようにナイフでクロスカット傷を入れた後、JISZ-2371に準じて840時間耐塩水噴霧試験を行い、ナイフ傷からの錆、フクレ幅（片側）の長さを評価した。

○は錆、フクレ幅が3mm未満（片側）

10

△は錆、フクレ幅が3～4mm未満（片側）

×は錆、フクレ幅が4mmを越える（片側）ことを示す。

(注11) 塗料安定性：ラボポンプを用いて、塗料を30℃にて12時間循環した後、400メッシュ濾過網を用いて濾過残さを測定した。

○は10mg/L以下

15

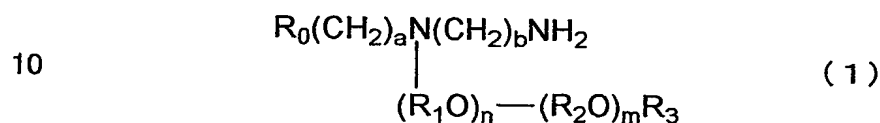
△は11～20mg/L

×は20mg/Lを越えることを示す。

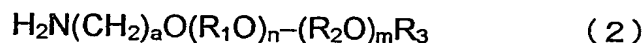
請求の範囲

1. ポリオキシアルキレン鎖を有するアミン化合物 (a_1) とモノエポキシシラン (a_2) との、重量平均分子量が250～10,000の範囲内にある重付
5 加体。

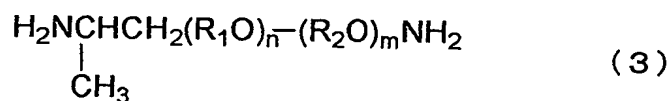
2. ポリオキシアルキレン鎖を有するアミン化合物 (a_1) が下記式 (1)、
(2)、(3) 及び (4)



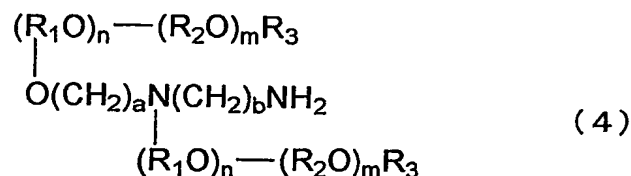
(式中、 R_0 は NH_2 又は OH を表し、 R_1 及び R_2 はそれぞれ C_2H_4 又は C_3H_6 を表し、 R_3 は H 、 C_2H_5 又は C_3H_7 を表し、 a 、 b 及び n はそれぞれ1
15 以上の整数であり、 m は0以上の整数である)



(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ C_2H_4 又は C_3H_6 を表し、 R_3 は H 、 C_2H_5
又は C_3H_7 を表し、 a 及び n はそれぞれ1以上の整数であり、 m は0以上の
20 整数である)



(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ C_2H_4 又は C_3H_6 を表し、 n は1以上の整数
25 であり、 m は0以上の整数である)

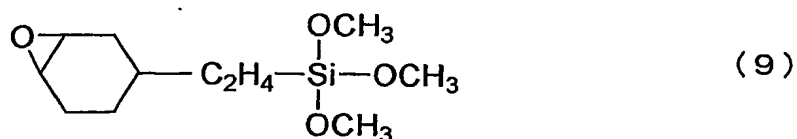
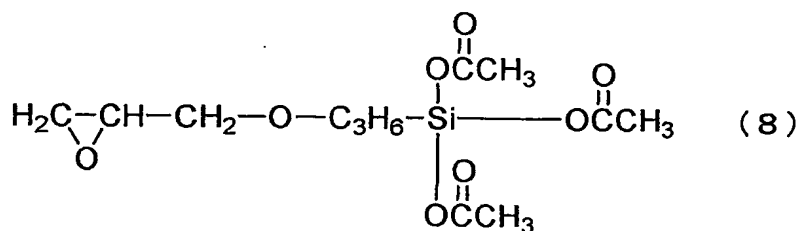
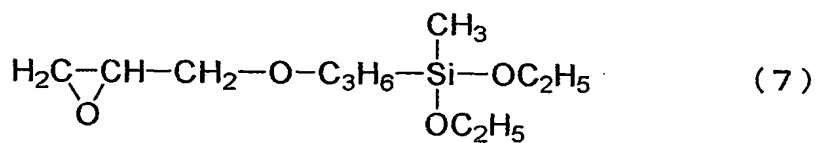
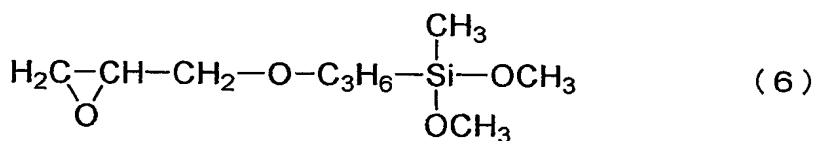
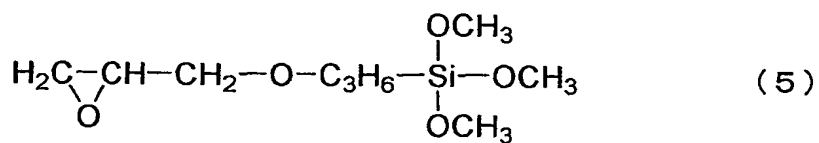


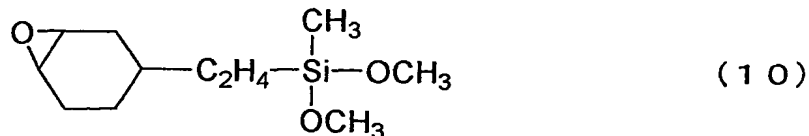
(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ C_2H_4 又は C_3H_6 を表し、 R_3 は H 、 C_2H_5 又は C_3H_7 を表し、 a 、 b 及び n はそれぞれ1以上の整数であり、 m は0以上の整数である)

で示される化合物よりなる群から選ばれる請求の範囲第 1 項に記載の重付加体。

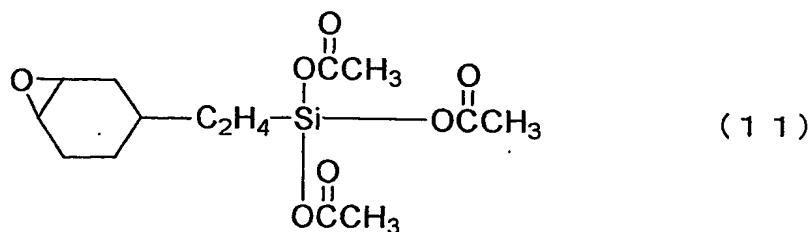
5

3. モノエポキシシラン (a_2) が下記式 (5) ~ (11)





5



10

で示される化合物よりなる群から選ばれる請求の範囲第 1 項に記載の重付加体。

4. ポリオキシアルキレン鎖を有するアミン化合物 (a_1) のアミノ基 1 モルあたり、モノエポキシシラン (a_2) を 0.5 ~ 2 モルの範囲内で開環付加反応させることにより得られる請求の範囲第 1 項に記載の重付加体。

15

5. 1,000 ~ 3,000 の範囲内の重量平均分子量を有する請求の範囲第 1 項に記載の重付加体。

20

6. 基体樹脂としてエポキシ樹脂にアミノ基含有化合物を付加反応させて得られるアミン付加エポキシ樹脂又はキシレンホルムアルデヒド樹脂変性アミノ基含有エポキシ樹脂及び硬化剤としてブロック化ポリイソシアネート化合物を含有するカチオン電着塗料に、その調製の任意の段階で、請求の範囲第 1 ~ 5 項のいずれか 1 項に記載の重付加体を、基体樹脂と硬化剤の合計固形分 100 重量部あたり 0.1 ~ 20 重量部配合してなるカチオン電着塗料。

25

7. 請求の範囲第 1 ~ 5 項のいずれか 1 項に記載の重付加体に、固形分 1 g 当りの mg KOH 換算で 10 ~ 100 となるように有機酸を加え、水分散化してな

る水分散体を、予め調製されたカチオン電着塗料に、基体樹脂と硬化剤の合計固形分 100 重量部あたり 0.1 ～ 20 重量部添加してなるカチオン電着塗料。

8. 請求の範囲第 6 又は 7 項に記載のカチオン電着塗料を用いて電着塗装され
5 た塗装物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D5/44, 171/02, C08G65/333, 65/335

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D5/00-5/46, 171/00-171/14, C08G65/00-65/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-510399 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 18 March, 2003 (18.03.03), Claims; Par. No. [0029] & WO 01/021718 A1 & EP 1226217 A1	1-8
X Y	US 5209871 A (Ford Motor Co.), 11 May, 1993 (11.05.93), Claims; column 4, lines 42 to 63; column 5, lines 13 to 21; column 8, line 65 to column 12, line 20 (Family: none)	1-5 6-8
Y	US 5789468 A (E.I. du Pont de Nemours and Co.), 04 August, 1998 (04.08.98), Claims; column 6, line 9 to column 7, line 7; column 7, line 64 to column 8, last line & CA 2233488 A	1-6, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 May, 2004 (26.05.04)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2004 (15.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004500

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, Y	JP 2003-128907 A (Konishi Co., Ltd.), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims; Par. Nos. [0026], [0058] to [0059], [0062] to [0063] (Family: none)	1-3 4-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004500

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 to 5 are inventions relating to a polyaddition product. Claims 6 and 8 or claims 7 and 8 relate to a cationic electrodeposition coating comprising said polyaddition product and each specific components in specific amounts in each specific form of compounding. The matter common to claims 1 to 8 is said polyaddition product.

The search has revealed that the polyaddition product itself is not novel, since it is disclosed in the document: JP 2003-510399 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.) 2003. 03. 18, and in the document: US 5209871 A (Ford Motor Company), 1993. 05. 11. In all the claims, there is no other common matter to be considered
(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004500

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

"a special technical matter", and therefore no technical relationship in the meaning of PCT Article 13 can be found between those related inventions.

Accordingly, it is clear that claims 1 to 5, 6 and 8, and 7 and 8 do not comply with the requirement of unity of invention.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/004500

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09D5/44, 171/02, C08G65/333, 65/335

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09D5/00-5/46, 171/00-171/14, C08G65/00-65/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-510399 A (イー・アイ・デュポン・ ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2003.03.18, 特 許請求の範囲, [0029] & WO 01/021718 A1 & EP 1226217 A1	1-8
X Y	US 5209871 A (Ford Motor Company) 1993.0 5.11, 特許請求の範囲, 第4欄第42-63行, 第5欄第13 -21行, 第8欄第65行-第12欄第20行 (ファミリー無 し)	1-5 6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.05.2004

国際調査報告の発送日

15.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺坂 真貴子

4V

9457

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5 7 8 9 4 6 8 A (E. I. du Pont de Nemours and Company) 1 9 9 8 . 0 8 . 0 4 , 特許請求の範囲, 第 6 欄第 9 行—第 7 欄第 7 行, 第 7 欄第 6 4 行—第 8 頁最終行 & CA 2 2 3 3 4 8 8 A	1-6, 8
PX PY	JP 2 0 0 3 - 1 2 8 9 0 7 A (コニシ株式会社) 2 0 0 3 . 0 5 . 0 8 , 特許請求の範囲, [0026], [0058-0059], [0062-0063] (ファミリー無し)	1-3 4-8

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-5は重付加体に係る発明である。請求の範囲6及び8または7及び8は当該重付加体をそれぞれ別の配合形態および配合量で、それぞれ別の配合剤と共に配合してなるカチオン電着塗料に係る。請求項1-8に共通の事項は、重付加体である。

しかしながら、調査の結果、重付加体自体は、文献JP 2003-510399 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2003.03.18, 文献US 5209871 A (Ford Motor Company) 1993.05.11に開示されているから、新規でない。請求の範囲全てにおいて「特別な技術事項」と考えられる他の共通の事項は存在せず、それらの相関する発明の間にPCT規則13の意味における技術的な連関を見いだすことはできない。

結局、請求項1-5、6と8、7と8は、発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。